

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
H01F 1/11(11) 공개번호 특2003-0084560
(43) 공개일자 2003년11월01일

(21) 출원번호	10-2002-7015459	(87) 국제공개번호	WO 2002/63641
(22) 출원일자	2002년 11월 15일	(87) 국제공개일자	2002년 08월 15일
변역문 제출일자	2002년 11월 15일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/00995		
(86) 국제출원출원일자	2002년 02월 06일		
(81) 지정국	국내특허 : 중국 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 마 일란드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 터어 키		
(30) 우선권주장	JP-P-2001-00030364 2001년02월07일 일본(JP) JP-P-2001-00243821 2001년08월10일 일본(JP)		
(71) 출원인	스미토모 도큐슈 긴조쿠 가부시키가이샤		
(72) 발명자	일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4-7-19 오다에츠시 일본국오사카후618-0011미시마군,시마모토초,히로세,5-2-5-101 호소가와세이마치 일본국호고665-0051,다카라주카시,다카츠카사,3-3-20-105 토요타사차오 일본국사가840-0853,사가시,나가세마치,7-24		
(74) 대리인	박동식, 김한일		

상사청구 : 없음

(54) 청구자 및 그 제조방법

요약

본 발명은 페라이트 자석분말 및 그 제조방법에 관한 것이다. Sr, Ba, Pb 또는 Ca의 일부를, V를 포함하는 희토류원소와 Bi에서 선택되는 적어도 1종류이고 반드시 La를 포함하는 원소로 치환한, 육방정의 N형 마그네트 플럼바이트 구조를 구비하는 페라이트에 대하여, 미분쇄시 육방정의 N형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트를 첨가한 페라이트 자석이다. 각각 이미 육방정의 N형 마그네트 플럼바이트 구조를 구비하는 페라이트에 대하여, 미분쇄시 첨가하는 것에 의하여, 적은 Co, Ni, Mn, Zn 등의 원소의 첨가량으로, 자기특성의 향상을 도모할 수 있다.

도표도

도1

색인어

페라이트 자석, 자석분말, 희토류원소

영세서

기술분야

본 발명은 페라이트 자석 분말, 및 상기 자석분말을 이용한 자석 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

페라이트는 2가의 양이온금속의 산화물과 3가의 철이 만드는 화합물의 총칭으로, 페라이트 자석은 각종 회전기 또는 스피커 등의 여러가지 용도에 사용되고 있다. 페라이트 자석의 재료로서는, 육방정의 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 Sr페라이트($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)나 Ba페라이트($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)가 널리 사용되고 있다.

이들 페라이트는, 산화철과 스트론튬(Sr) 또는 바륨(Ba) 등의 탄산염을 원료로 하고, 분말 야금법에 의하여 비교적 저가로 제조되고 있다.

마그네트 플럼바이트 구조(鐵) 페라이트의 기본조성은 통상, $AO \cdot 6Fe_{0.9}O_{1.4}$ 의 화학식으로 표현된다. 원소A는 2가 양이온으로 되는 금속이고 Sr, Ba, Pb, Ca의 기타 금속에서 선택된다.

한자재지, Ba페라이트에 있어서 Fe의 임부를 T! 또는 Zn으로 치환하는 것에 의하여, 자화가 향상되는 것이 보고되고 있다(Journal of the Magnetic Society of Japan vol. 21, No 2(1997)69-72).

다국 Ba페라이트에 있어서 Ba의 임부를 La 등의 희토류원소로 치환하고, Fe의 임부를 Co 나 Zn으로 치환하는 것에 의하여 보자력이 향상되는 것으로 알려져 있다(Journal of Magnetism and Magnetic Material vol.31-34, 1983) 793-794, Bull. Acad. Sci. USSR(Transl.) phys. Sec. vol.25(1961)1405-1408).

한편, Sr페라이트에 있어서는, Sr의 임부를 La로 치환하는 것에 의하여, 보자력 및 자화가 향상되는 것이 보고되어 있다(IEEE Transaction on Magnetics, VOL.26, NO.3,(1999) 1144-1148).

또한 Sr의 임부를 La로 치환하고, Fe의 임부를 Co, Zn으로 치환하는 것에 의하여, 보자력 및 자화가 향상되는 것이 보고되고 있다(국제특허번호 PCT/JP98/00764, 국제공개번호 W098/38654).

또한 Ba페라이트나 Sr페라이트 등의 복합성 페라이트에 있어서, Sr, Ba, Ca, Co, 희토류원소(Y를 포함), Bi 및 Fe를 포함하는 복합성 페라이트의 구조를 구성하는 자석을 제조하는 것에 있어서, 상기 구성원소의 임부 또는 잔부를 적어도 Sr, Ba 또는 Ca를 함유하는 복합성 페라이트를 주성으로 하는 입자를 첨가한 후, 본 소성을 수행하는 것이 보고되고 있다(국제특허번호 PCT/JP98/04243, 국제공개번호 W099/16087).

이러한 방법에 의하면, 적어도 두개의 유리공도를 가지는 자석을 제조하는 것이 가능하고, 자화나 보자력, 보자력의 온도특성 등이 향상되는 것으로 보고되고 있다.

Sr페라이트나 Ba페라이트에 있어서는, Sr 또는 Ba의 임부를 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd를 치환하고, Fe의 임부를 Co, Mn, Y로 치환하는 것에 의하여, 보자력 및 자화가 향상되는 것이 보고되고 있다.

가령 고성은 페라이트 자석이 보고되고 있다(일본특허 공개번호 11-307331).

또한 鐵 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트와 스피넬형 구조를 가지는 페라이트를 중합시키는 것에 의하여, 보자력이나 자화의 온도특성이 우수하고, 고온영역에 있어서 자화가 낮고, 저온영역에서도 보자력의 저하가 작은 페라이트 자석이 보고되고 있다(일본특허 공개번호 11-224812).

그러나 이들 페라이트 자석에 있어서, 자기특성의 개선과 낮은 제조 코스트를 동시에 달성하는 것은 불가능하다. 즉, Fe의 임부를 T!, Zn으로 치환하여 페라이트의 경우, 자화가 약간 향상되는 것이 보고되어

있지만, 보자력이 현저하게 감소하는 문제점이 있다. 또한 Sr의 임부를 La로 치환한 페라이트의 경우, 보자력, 자화 등이 약간 향상되는 것이 보고되고 있지만, 특성으로는 불충분하다. Ba 또는 Sr의 임부

를 La로, Fe의 임부를 Co, Zn으로 치환한 페라이트의 경우, 보자력, 자화 등이 현저하게 향상되는 것이 보고되어 있지만, La 등의 희토류원소 원료나 Co원료는 고가이기 때문에, 미를 다량으로 사용하여 사용되면 원료코스트가 증가하는 문제점이 있다.

증가하는 문제점이 있고, 제조코스트가 회토를 자석 등과 비교하여 상대적으로 낮은 페라이트 자석 본래의 특성을 잃어버릴 수 있다. 또한 Sr 또는 Ba의 임부를 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd를 치환하고, Fe의 임부를 Co, Mn, Y로 치환한 페라이트의 경우, 각 특성은 향상되지만 자화가 저하된다.

한편 일본특허공개 번호 11-224812에 개시되어 있는 鐵 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트와 스피넬형 구조를 가지는 페라이트에 3에 개시되어 있는 페

라이트의 경우, 각각 자기특성이나 그 온도특성이 개선되고 있지만, La 및 원소M(M: Mn, Cu, Fe, Co, Ni, Li 및 F)을 첨가하지 않고, 또한 유시예에서는 $Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{2.0}$ 의 조성의 페라이트를 원소와 산소의 혼합가스 중에서 산소분압을 변화시켜 소성하는 것으로, 소성시의 분위기를 반드시 환원성

분위기인 수소 분위기 하에서 소성하는 페라이트 구조를 가지는 페라이트와 스피넬형 구조를 가지는 페라이트가 중합하는 것이 개시되어 있으나, 이러한 경우에는 양호한 자기특성이 얻어지지 않는다는 점에 50에 서는, 鐵 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트인 $SrFe_{0.9}O_{1.4}$ 와 스피넬형 구조를 가지는 페라이트인 $CoFe_{0.9}O_{1.4}$ 를 별도로 제조하여 분쇄하여 양자를 혼합하고, 통상의 방법으로 소결체를

제조하고 자하는, 본 발명과 유사한 페라이트 자석이 개시되어 있지만, 그 경우 자화의 온도계수가 개선되고 있지만, 자화 및 보자력 자체는 $CoFe_{0.9}O_{1.4}$ 의 첨가에 의하여 현저하게 저하되고 있다.

본 발명은 이러한 제문제점을 감안하여 얻은 것으로, 주된 목적은 낮은 제조코스트로 자기특성의 개선을 도모하는 것이 가능한 페라이트 자석 및 그 제조방법을 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

이와 같은 목적은 하기의 (1)~(25)의 어느 하나의 구성에 의하여 달성될 수 있다.

(1) 복합성의 鐵 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트를 주성으로 하는 산화를 자성재료로서,

Sr, Ba, Pb, 및 Cu로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로 구성되어는 A,

Y를 포함하는 희토류원소 및 Bi로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로, 반드시 La를 포함하는 원

소를 R, 그리고

Fe를 구비하고,

A, R, 및 Fe의 각각의 조성비율은

$$x(1) (1-x)AO \cdot (x/2)R_{0.5} \cdot nFe_{0.5}$$

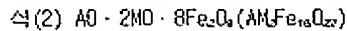
로 표현되는 식(1)에 있어서,

$$0.05 \leq x \leq 0.3$$

$$5.0 \leq n \leq 6.5$$

인 산화물 자성재료에,

육방정의 M형 마그네트 플럼바이트형 구조를 가지는 페라이트를 주성으로 하는 산화물 자성재료로서, M을 Co, Ni, Mn 및 Zn으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로 한 때,



로 표현되는 산화물 자성재료를 0.6중량% 이상 20.8중량% 이하 첨가한 산화물 자성재료.

(2) (1)에 기재된 산화물 자성재료를 포함하는 페라이트 자석분말.

(3) $SrCO_3$, $BaCO_3$, PbO , 및 $CaCO_3$ 로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 원료분말과, Y를 포함하는 희토류원소 및 Bi로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물로 반드시 La_2O_3 를 포함하는 산화물의 원료분말과, Fe_2O_3 의 원료분말을 혼합하는 것에 의하여 제조되는 원료혼합분말을 준비하는 공정과,

상기 원료혼합분말을 1100℃ 이상 1450℃ 이하의 온도에서 가소하고, 이것에 의하여 $(1-x)A_0 \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (A는 Sr, Ba, Pb, 및 Ca로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소, R은 Y를 포함하는 희토류원소 및 Bi로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로 반드시 La를 포함하는 원소, $0.05 \leq x \leq 0.3$, $5.0 \leq n \leq 6.5$)의 조성식으로 표현되고, M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트의 가소체를 형성하는 공정과,

$SrCO_3$, $BaCO_3$, PbO 및 $CaCO_3$ 로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원료분말과, Co, Ni, Mn 및 Zn으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물원료분말과, Fe_2O_3 의 원료분말을 혼합하는 것에 의하여 제조되는 원료혼합분말을 준비하는 공정과,

상기 원료혼합분말을 1100℃ 이상 1450℃ 이하의 온도에서 가소하고, 이것에 의하여 $A_0 \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$ (A는 Sr, Ba, Pb, 및 Ca로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소, M은 Co, Ni, Mn 및 Zn으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)의 조성식으로 표현되고, M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트의 가소체를 형성하는 공정과,

상기 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트의 가소체에 상기 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트의 가소체를 0.6중량% 이상 20.8중량% 이하 첨가하는 것에 의하여 제조되는 가소체 혼합분말을 준비하는 공정을 포함하는 페라이트 가소체의 제조방법.

(4) Sr, Ba, Pb 및 Ca로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 염화물, Y를 포함하는 희토류원소 및 Bi로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소R의 염화물로 반드시 La의 염화물을 포함하는 염화물 및 Fe의 염화물이 용해된 pH <6의 혼합용액을 준비하는 공정과,

상기 혼합용액을 800℃ 이상 1400℃ 이하의 가열분위기 중에서 분무하는 것에 의하여 가소하고, 이것에 의하여 $(1-x)A_0 \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (A는 Sr, Ba, Pb, 및 Ca로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소, R은 Y를 포함하는 희토류원소 및 Bi로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로 반드시 La를 포함하는 원소, $0.05 \leq x \leq 0.3$, $5.0 \leq n \leq 6.5$)의 조성식으로 표현되고, M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트의 가소체를 형성하는 공정과,

$SrCO_3$, $BaCO_3$, PbO , 및 $CaCO_3$ 로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원료분말과, Co, Ni, Mn 및 Zn으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 원료분말과, Fe_2O_3 의 원료분말을 혼합하는 것에 의하여 제조되는 원료혼합분말을 준비하는 공정과,

상기 원료혼합분말을 1100℃ 이상 1450℃ 이하의 온도에서 가소하고, 이것에 의하여 $A_0 \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$ (A는 Sr, Ba, Pb, 및 Ca로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소, M은 Co, Ni, Mn 및 Zn으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)의 조성식으로 표현되고, M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트의 가소체를 형성하는 공정과,

상기 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트의 가소체에 상기 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트 가소체를 0.6중량% 이상 20.8중량% 이하 첨가하는 것에 의하여 제조되는 가소체 혼합분말을 준비하는 공정을 포함하는 페라이트 가소체의 제조방법.

(5) (3) 또는 (4)에 기재된 페라이트 가소체의 제조방법에 의하여 형성되는 가소체를 분쇄하고, 공기투과법으로 측정된 평균입도가 0.2 μ m 이상 2.0 μ m 이하의 범위내에 있는 페라이트 분쇄분말을 형성하는 공정과,

상기 페라이트 분쇄분말을 900℃ 이상 1450℃ 이하의 온도에서 다시 가소하는 공정을 포함하는 페라이트 가소체의 제조방법.

(6) 상기 원소M의 산화물의 일부 또는 전부로 치환되고, 원소M의 수산화물을 이용하는 (3) 내지 (5)의 어느 하나에 기재된 페라이트 가소체의 제조방법.

(7) 상기 원료혼합분말에, 원소A 또는 원소R의 황산염을 첨가하는 것을 특징으로 하는 (3), (5) 또는 (6)의 어느 하나에 기재된 페라이트 가소체의 제조방법.

(8) 상기 혼합용액에, 원소A 또는 원소R의 황산염을 첨가하는 것을 특징으로 하는 (4) 내지 (6)의 어느

(9) 상기 원료혼합분량을 준비하는 공정 및 상기 페라이트 가소체를 분쇄하는 공정에 의하여 하내면의 공중에서, BaO , MgO 및/또는 H_2O 를 첨가하는 것을 특징으로 하는 (3) 내지 (8)의 어느 하나에 기재된 페라이트 가소체의 제조방법.

(10) (3) 내지 (9)의 어느 하나에 기재된 페라이트 가소체의 제조방법에 의하여 형성된 가소체를 분쇄하고, 용기투과법으로 측정된 평균입도를 $0.2\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하의 범위내로 하는 자석분말의 제조방법.

(11) (3) 내지 (9)의 어느 하나에 기재된 페라이트 가소체의 제조방법에 의하여 형성되는 가소체에, CaO , SiO_2 , Cr_2O_3 및 Al_2O_3 (CaO : $0.3\text{중량}\%$ 이하, SiO_2 : $0.2\text{중량}\%$ 이하, Cr_2O_3 : $0.0\text{중량}\%$ 이하, Al_2O_3 : $0.0\text{중량}\%$ 이하)를 첨가한 가소체 혼합분말을 준비하는 공

정과,

상기 가소체 혼합분말을 분쇄하고, 용기투과법으로 측정된 평균입도를 $0.2\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하의 범위 내의 페라이트 분쇄분말을 형성하는 공정을 포함하는 자석분말의 제조방법.

(12) (2)에 기재된 자석분말을 포함하는 자기기록매체.

(13) (10) 또는 (11)에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조되는 자석분말을 포함하는 자기기록매체.

(14) (2)에 기재된 페라이트 자석분말을 포함하는 분도자석.

(15) (10) 또는 (11)에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조되는 자석분말에서 제조되는 분도자석.

(16) (2)에 기재된 페라이트 자석분말을 포함하는 소결자석.

(17) (10) 또는 (11)에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조된 자석분말에서 제조되는 소결자석.

(18) (10) 또는 (11)에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조된 자석분말에 대하여 열처리를 수행하는 공정과,

상기 열처리가 시행된 자석분말에서 분도자석을 제조하는 공정을 포함하는 자석의 제조방법.

(19) 상기 열처리를 700°C 이상 1100°C 이하의 온도에서 실행하는 (18) 기재의 자석의 제조방법.

(20) (2)에 기재된 페라이트 자석분말에서 형성되는 소결자석에 있어서, CaO , SiO_2 , Cr_2O_3 및 Al_2O_3 를 포함하고, 각각의 함가량이,

CaO : $0.3\text{중량}\%$ 이하, $1.5\text{중량}\%$ 이하,

SiO_2 : $0.2\text{중량}\%$ 이하, $1.0\text{중량}\%$ 이하,

Cr_2O_3 : $0\text{중량}\%$ 이하, $5.0\text{중량}\%$ 이하,

Al_2O_3 : $0\text{중량}\%$ 이상 $5.0\text{중량}\%$ 이하인 소결자석.

(21) (10) 또는 (11)에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조되는 자석분말을 준비하는 공정과,

상기 자석분말을, 냉축, 포련, 자정중 성형 또는 무자정중 성형, 소결하는 공정을 포함하는 소결자석의 제조방법.

(22) (10) 또는 (11)에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조되는 자석분말을 준비하는 공정과,

상기 자석분말을, 냉축, 포련, 자정중 성형 또는 무자정중 성형, 소결하는 공정을 포함하는 소결자석의 제조방법.

(23) 분쇄시 또는 포련시 분쇄제를 고회전 비율로 $0.2\text{중량}\%$ 이상 $2.0\text{중량}\%$ 이하 첨가하는 (21) 또는 (22)에 기재된 소결자석의 제조방법.

(24) 내지 (17) 중의 어느 하나, 또는 (20)에 기재된 자석을 구비하는 회전기.

(25) (1)에 기재된 산화물 자석재료를 포함하는 박막자성층을 구비하는 자기기록매체.

도 1 내지 도 4

도 1은 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{FeO}_3 + (y/2)\text{SrCO}_3\text{Fe}_{1-y}\text{O}_7$ 로 표현되는 분 분말에 의한 소결자석($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.25$, $y/x \leq 0.5$, $n=5.8$)에 대하여, 조성비(x)와 잔류자속률도(β_r) 및 보자력(H_b)와의 관계를 보인 그래프.

도 2는 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{FeO}_3 + (y/2)\text{SrCO}_3\text{Fe}_{1-y}\text{O}_7$ 로 표현되는 분 분말에 의한 소결자석($x=0.2$, $0 \leq y \leq 0.25$, $y/x \leq 1.1$, $n=5.8$)에 대하여, 조성비(y/x)와 잔류자속률도(β_r) 및 보자력(H_b)와의 관계를 보인 그래프.

도 3은 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{FeO}_3 + (y/2)\text{SrCO}_3\text{Fe}_{1-y}\text{O}_7$ 로 표현되는 분 분말에 의한 소결자석($x=0.2$, $y=0.1$, $y/x=0.5$, $4.6 \leq n \leq 7.0$)에 대하여, 조성비(n)와 잔류자속률도(β_r) 및 보자력(H_b)와의 관계를 보인 그래프.

도 4는 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{FeO}_3 + (y/2)\text{SrCO}_3\text{Fe}_{1-y}\text{O}_7$ 로 표현되는 분 분말에 의한 페라이트 자석분말

($x=0.2$, $y=0.1$, $y/x=0.5$, $n=5.8$)에 대하여, 열처리온도와 잔류자속밀도(B_r) 및 보자력(H_{cj})와의 관계를 보인 그래프.

도 5는 Co원료에 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 이용하여 제조한 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + (y/2)\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ 로 표현되는 본 발명에 의한 소결자석($x=0.2$, $y=0.1$, $y/x=0.5$, $4.6 \leq n \leq 7.0$)에 대하여, 조성비(n)과 잔류자속밀도(B_r) 및 보자력(H_{cj})와의 관계를 보인 그래프.

실시예

이하 도면을 참조하면서, 본 발명의 실시형태를 설명한다.

본 발명에서는 육방정의 M형 마그네트 플럼바이트 구조 페라이트 ($\text{AO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$; A는 Sr, Ba, Pb 및 Ca로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소)에 있어서, 원소A의 일부를 원소R(R은 V를 포함하는 희토유원소 및 Bi로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로, 반드시 La를 포함하는 원소)로 치환한 것에, 육방정의 M형 마그네트 플럼바이트 페라이트($\text{AO} \cdot 2\text{MO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$)를 첨가한다. 여기서 원소M은 Co, Ni, Mn 및 Zn으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다.

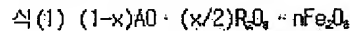
종래, Fe의 일부를 Co나 Zn 등의 2가 이온으로 치환하거나, Ba 또는 Sr 등의 일부를 La등의 3가 이온으로 치환하는 경우에는, 각각의 치환을 개별적으로 수행하는 것이 가능하였지만, 전하보상의 관점에서 Fe의 일부를 치환, 및 Ba 또는 Sr 등의 일부를 치환을 동시에 수행하는 것이 바람직하였고, 더욱이 양자 치환 원소에 의한 치환은, 전하보상이 행해지기 때문에, 일정한 비율로 행해지는 것이 바람직하다고 생각되어 왔다.

본 발명자는 이러한 기술 상식에 구속되지 않고, 우선 전하보상이 완전히 행해지지 않는 상태, 즉, 원소A의 일부를 원소R로 치환만을 수행하여, 오르소페라이트(RFeO_3)나 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 등의 이상(異相)이 생성되지 않는 육방정의 M형 마그네트 플럼바이트 구조 페라이트를 제조하고, 이것에 원소M을 포함하는 육방정의 M형 마그네트 플럼바이트 페라이트를 첨가하는 것에 의하여, 종래의 전하보상을 수행하고 있는 경우와 동일한 효과가 얻어지고, 더욱이 원소M의 첨가량도, 종래의 전하보상이 행해지기 때문에 필요했던 첨가량 보다 대폭 적게 할 수 있음을 인지하고, 본 발명을 하기에 이르렀다.

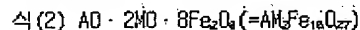
그리고 전하보상의 개념과는 별도로 각 치환원소의 비율에 의해서는 자기특성의 악화를 초월하는 경우가 있었기 때문에, 각 치환원소를 최적의 비율로 첨가할 필요가 있다. 본 발명에서는 적절한 첨가비율이 되도록, 소정량의 각 치환원소를 첨가하고, 제조방법, 조성, 첨가를 등을 최적화하는 것에 의하여 자기특성의 향상에 성공하였다.

또한 본 발명의 특징으로서, 종래의 원소A의 일부를 원소R으로의 치환과 Fe의 일부를 원소M으로의 치환을 동시에 수행하는 경우나, 양치환을 수행하지 않은 경우에 비하여, 원소A의 일부를 원소R로 치환만을 수행한 본 발명의 산화를 자성재료로서는 페라이트 가소체의 결정입경이 작게 된다. 예를 들면 1300°C 에서 가소를 수행한 경우, 종래의 방법에서는 페라이트 가소체의 평균결정입경이 $10\mu\text{m}$ 이상으로 될에 비하여, 본 발명에서는 수 μm 으로 된다. 결정입경이 너무 성장하지 않는 것에 의하여, 후의 분쇄공정에서 분쇄에 많은 시간을 요하는 것으로 되는 등의 문제를 회피할 수 있다. 또한 페라이트 자석분말로서 이용하는 경우에도, 거의 또는 전부 분쇄를 수행할 필요가 없도록 페라이트 가소체의 결정입경을 컨트롤하는 것도 가능하다.

본 발명의 산화를 자성재료는



로 표현되는 실험적으로 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 구비하는 페라이트에,



으로 표현되는 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 구비하는 페라이트를 첨가하여 얻어지는 페라이트이다. 이러한 존재형태는 가소체, 자석분말, 분도자석, 소결자석, 자기기록매체 등의 여러가지 형태를 가질 수 있다.

원소A로서는 Ba, Pb, 또는 Ca를 선택하는 경우에 비하여, Sr를 선택한 경우가 자기특성의 개선이 현저하다. 이 때문에 원소A로서는 Sr를 필수성분으로 선택하는 것이 바람직하다. 단 용도에 따라서 저코스트라는 관점에서 Ba 등을 선택하는 것도 유리하다.

원소R로서는 La를 선택한 경우가 최적의 자기특성의 개선이 현저하게 나타났다. 이 때문에 원소R로서는 La만을 선택하는 것이 바람직하다. 단 용도에 따라서는 저코스트라는 관점에서 La를 필수로 하고 V를 포함하는 희토류원소와 Bi 등을 선택하는 것도 유리하다.

원소M은 상술한 바와 같이 Co, Ni, Mn 및 Zn으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다. 원소M으로서 Zn를 선택하는 경우는 포화자화가 향상하고, Co, Ni, Mn를 선택한 경우는 이방성 자계가 향상된다. 특히 Co를 선택한 경우는 이방성 자계의 향상이 현저하게 된다. 이방성 자계는 보자력의 이론적 상한값을 보이는 것이기 때문에 이방성 자계를 향상시키는 것은 보자력의 증가로서 중요하다.

상기 식(1)에 있어서, x 및 n은 몰비를 표시하고, $0.05 \leq x \leq 0.3$, $5.0 \leq n \leq 6.5$ 의 관계식이 만족된다. x의 바람직한 범위는 $0.05 \leq x \leq 0.30$ 이고, 더욱 바람직한 범위는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 이다. 한편 n의 바람직한 범위는 $5.5 \leq n \leq 6.50$ 이고, 더욱 바람직한 범위는 $5.8 \leq n \leq 6.30$ 이다.

상기 식(1)에 있어서, x가 상기 범위 보다 너무 작아지면, 원소R에 의한 원소A의 치환량이 작게 되고, 자기특성의 향상이 작아진다. 역으로 x가 상기 범위 보다 너무 크게 되면, 자기특성이 열화할 뿐만 아니라 코스트가 상승하게 된다. 또한 상기 식(1)로 표현되는 페라이트를 생성하는 단계에서 오르소페라이트나 헤마타이트 등의 이상이 생성하고, 후의 두번째 가소 및/또는 소결에 의한 열처리에 입자성장을 일으키는

원소R의 탄산염, 황산염, 질산염, 염화물, 또는 산화물.

분무용액은 상술한 바와 같이 각 원료원소의 염화물 용액을 혼합하는 것에 의하여 제조되어도 좋지만, 염화제일철 용액에 대하여 상기 원료화합물을 직접 용해하여 제조하는 것도 효율적이다.

염화제일철 용액으로서는 제철소의 압연공정에서 강판 등의 산세척을 수행하는 경우에 생기는 폐산을 이용하는 것도 가능하다.

분무용액에는, 필요에 따라서 붕소화합물(B_2O_3 또는 H_3BO_3 , 등)을 포함하는 다른 화합물을 0.3중량% 정도나 다른 화합물, 예를 들면 Si, Ca, Pb, Al, Ga, Cr, Sn, In, Co, Ni, Ti, Mn, Cu, Ge, V, Nb, Zr, Li, Mo, Bi, 희토류원소(Y를 포함) 등을 포함하는 화합물을 3중량% 이하 정도 첨가하여도 된다. 또한 미량이면 불가피 성분 등의 불순물을 함유하고 있어도 된다.

제조된 분무용액을 배소로 등을 이용하여 800℃ 이상 1400℃ 이하의 가열분위기 중에서 분무하는 것에 의하여, 건조, 및 가소를 동시에 수행하고, M형 마그네트 플럼바이트 구조 페라이트 가소체를 형성한다. 가열분위기의 온도가 너무 낮으면 미반응의 헤마타이트 등이 잔존하고, 역으로 너무 높으면 마그네타이트가 생성되거나 형성된 페라이트 가소체의 조성 어긋남이 발생하기 쉽게 된다. 가열분위기의 온도는 900℃ 이상 1300℃ 이하의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1000℃ 이상 1200℃ 이하이다.

상기 분무액의 가소는 제철소 내의 염산화수장치를 사용하여 수행하면 효율적으로 분무열분해법에 의한 가소체를 제조하는 것이 가능하게 된다.

이들 가소공정에 의하여 얻어지는 가소체는, $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (A는 Sr, Ba, Pb, 및 Ca로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소, R은 Y를 포함하는 희토류원소 및 Bi로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로 반드시 La를 포함하는 것)으로 표현되고, 실질적으로 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 구비하는 페라이트이다.

여기서 상기 가소체에 첨가되는 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 구비하는 페라이트의 제조방법에 대하여 살펴본다. 우선 $SrCO_3$, $BaCO_3$, PbO 또는 $CaCO_3$ 의 분말과, Co, Ni, Mn, 및 Zn으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물 분말과 Fe_2O_3 의 분말을 거의 1:2:8의 몰비로 혼합한다.

상기 원소M의 첨가는, 이와 같이 각각의 산화물 분말로서 첨가되는 것이 가능하지만, 이후의 가소 공정에서 산화물로 되는 화합물(예를 들면 탄산염, 수산화물, 질산염, 염화물 등)의 분말이나 용액을 첨가하는 것도 가능하다. 또한 Sr, Ba, Pb, Ca, Co, Ni, Mn, Zn 및 Fe로 되는 군에서 선택되는 적어도 2종의 원소로 구성되는 화합물을 첨가하는 것도 가능하다.

상기 원소M의 산화물은 그 일부 또는 전부를 원소M의 수산화물로 치환하여도 좋다. 이들 수산화물에는 원소M의 수산화물이나 산화수산화물로 생각할 수 있는 것이다. 예를 들면, 원소M이 Co인 경우에는 원소M의 수산화물로서 $Co(OH)_2$, 및/또는 $Co(OH)_3$ 등의 수산화 코발트를 사용할 수 있다. 그리고 $Co(OH)_3$ 는 Co의 수산화물이라고 생각되는 것이다. 특히 수산화코발트를 이용하는 경우에는 자기특성의 향상 효과가 얻어진다. 이러한 효과는 지금까지 M형 마그네트 플럼바이트 구조 페라이트 단상이 얻어지지 않고, 양호한 자기특성이 얻어지지 않는다고 생각된 상기 식(1)에 있어서의 n) 6의 범위에 있어서 현저하다.

상기 분말에 대하여 필요에 따라서 붕소화합물(B_2O_3 또는 H_3BO_3 , 등)을 포함하는 다른 화합물을 1중량% 정도; $BaCl_2$ 등을 포함하는 다른 화합물을 3중량% 정도 첨가하여도 좋다.

상기 원료분말 이외에, 필요에 따라서는 다른 화합물, 예를 들면, Si, Ca, Pb, Al, Ga, Cr, Sn, In, Co, Ni, Ti, Mn, Cu, Ge, V, Nb, Zr, Li, Mo, Bi, 희토류원소(Y를 포함) 등을 포함하는 화합물을 3중량% 이하 정도 첨가하여도 좋다. 또한 미량이면 불가피 성분 등의 불순물을 함유하여도 좋다.

혼합된 원료분말을 배치로, 연속로, 로터리킬른 등을 이용하여 1100℃ 이상 1450℃ 이하의 온도에서 가소하는 것으로 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 구비하는 페라이트 가소체를 얻을 수 있다.

상기 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트 가소체에, M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트 가소체를 첨가하여, 분쇄 및/또는 해쇄하는 분쇄공정에 의하여 본 실시형태의 페라이트 자석 분말을 얻을 수 있다. 그 평균입도는, 바람직하게는 2.0 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 μm 이상 1 μm 이하의 범위에 있다. 평균입도의 더욱 바람직한 범위는 0.4 μm 이상 0.9 μm 이하이다. 그리고 이들 평균입도는 공기투과법에 의하여 측정된 것이다.

여기서 보다 균일한 페라이트 자석분말을 얻기 위해서, 얻어진 페라이트 자석분말을 다시 가소하고, 분쇄 및/또는 해쇄하여도 좋다.

이러한 두번째의 가소의 가소온도는 제1단 가소에서 이미 각 페라이트 구조가 생성되고 있는 것에서, 제1단 가소에 비하여 저온에서도 좋고, 900℃ 이상 1450℃ 이하의 온도범위에서 행하지만, 결정입의 성장을 억제하기 위하여 900℃ 이상 1200℃ 이하의 온도범위인 것이 바람직하다. 또한 가소시간은, 1초 이상 10 시간 이하 정도 수행하면 좋고, 바람직하게는 0.5시간 이상 3시간 이하 행하면 좋다.

그리고 상기 페라이트 자석분말에 대하여 열처리를 시행하고, 유연성 있는 고무나 경질 경량(輕量)의 플라스틱 등의 각종 바인더와 혼합하여 본드자석을 제조하는 것도 가능하다. 이 경우, 본 발명의 자석분말을 바인더와 혼합한 후, 성형 가공을 수행한다. 혼련시에는 공지의 각종 분산제 및 계면활성제를, 고형 분 비율로 0.2중량% 이상 2.0중량% 이하 첨가하는 것도 바람직하다. 성형 가공은, 사출 성형, 압출 성형, 몰성형 등의 방법에 의하여 자자중 또는 무자자중에서 실행한다.

상기 열처리에는, 가소체의 분쇄공정시에 가소체 입자에 발생하는 결정왜곡을 제거하기 위하여 수행된다. 700℃ 이상의 열처리에 의하여, 가소체 입자 중의 결정왜곡은 완화되어 보자력이 회복한다. 그러나 1100℃ 이상의 열처리에서는, 분말의 입자성장이 일어나기 시작하기 때문에, 보자력이 저하된다. 한편 자화는 1000℃까지는 보자력과 같이 상승하지만, 그 온도 이상에서는 배향도가 저하되고 자화가 감소한다.

말을 0.4중량%, 첨가하고, 물을 용매로 하는 습식분말에서 공기투과법에 의한 평균입도가 $0.55\mu\text{m}$ 정도로 되기까지 미분쇄했다. 그 후 미분쇄 슬러리중의 용매를 제거하면서 자장중에서 프레스 형성하였다. 성형체를 대기중에서 1200°C 에서 30분간 소결하고, 소결자석을 제조하였다.

이들에 부가하여 CaCO_3 분말을 0.7중량%, SiO_2 분말을 0.4중량% 첨가하고, 물을 용매로 하는 습식분말에서, 공기투과법에 의한 평균입도가 $0.55\mu\text{m}$ 정도가 되기까지 미분쇄하였다.

그 후 미분쇄 슬러리 중의 용매를 제거하면서, 자장중에서 프레스 성형하였다. 성형체를 대기중, 1200°C 에서 30분간 소결하고, 소결자석을 제조하였다.

또한 비교예로서, M형 페라이트 가스체 분말을 첨가하지 않은 시료(비교예1)도 제조하였다. 이들에 부가하여 CaCO_3 분말을 0.7중량%, SiO_2 분말을 0.4중량% 첨가하고, 물을 용매로 하는 습식분말로 공기투과법에 의한 평균입도가 $0.55\mu\text{m}$ 정도까지 미분쇄하였다. 그 후 미분쇄 슬러리 중의 용매를 제거하면서 자장중에서 프레스 성형하였다. 성형체를 대기중 1200°C 에서 30분간 소결하고, 소결자석을 제조하였다. 또한 비교예로서, $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 조성에 있어서 $n=5.80$ 이 되도록 상기와 동일한 방법으로 소결자석을 제조하였다(비교예2).

얻어진 소결자석에 대하여 그 포화자화(J_s), 잔류자속밀도(B_r), 보자력(H_{bj})을 측정하였다. 그 측정결과를 표 1에 도시하고 있다. 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 비교예1 및 2에 비하여, 본 발명의 샘플 1~7은 각각 자기특성이 향상되고 있다.

[표 1]

샘플	J_s (T)	B_r (T)	H_{bj} (kA/m)
1	0.454	0.439	301
2	0.447	0.433	287
3	0.444	0.432	293
4	0.473	0.461	218
5	0.444	0.432	289
6	0.444	0.432	296
7	0.460	0.447	231
비교예 1	0.451	0.437	251
비교예 2	0.431	0.418	245

(실시예2)

우선 실시예1과 동일하게 하여, $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 조성에 있어서, $0 \leq x \leq 0.5$, $n=5.80$ 이 되도록 M형 가스체 자석분말을 제조하였다.

또한 실시예1과 동일하게 하여 Co- μ 가스체 자석분말을 제조하였다.

다음에, 상기 M형 페라이트 가스체 자석분말에 대하여, 상기 M형 페라이트 가스체 자석분말 1몰에 대하여 Co- μ 가스체 분말중의 Co환산첨가량 y , $0 \leq y \leq 0.25$ ($y/x=0.5$)가 되도록 Co- μ 가스체 분말을 첨가하고, 그 후는 실시예1과 동일하게 하여 소결체를 제조하였다.

얻어진 소결자석에 대하여 그 B_r 및 H_{bj} 를 측정하였다. 그 측정결과를 도 1에 도시하고 있다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, $0.05 \leq x \leq 0.3$ 의 범위에서 B_r 및 H_{bj} 가 향상되고 있음을 알 수 있다.

상기 방법과 동일하게 하여 Ni- μ 가스체 자석분말, Mn- μ 가스체 자석분말 및 Zn- μ 가스체 자석분말 첨가에 대해서도 검토를 행 한 바, $0.05 \leq x \leq 0.3$ 의 범위에서, Ni- μ 가스체 자석분말 및 Mn- μ 가스체 자석분말에서는 B_r 및 H_{bj} 가, Zn- μ 가스체 자석분말에서는 B_r 가 향상되었다.

(실시예3)

우선 실시예1과 동일하게 하여 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 조성에 있어서, $x=0.2$, $n=5.8$ 로 되도록 M형 페라이트 가스체 자석분말을 제조하였다.

또한 실시예1과 동일하게 하여, Co- μ 가스체 자석분말을 제조하였다.

다음에 상기 M형 페라이트 가스체 자석분말에 대하여, 상기 M형 페라이트 가스체 자석분말 1몰에 대한 Co- μ 가스체 분말중의 Co환산첨가량 y 가, $0 \leq y \leq 0.22$ ($0 \leq y/x \leq 1.1$)이 되도록 Co- μ 가스체 분말을 첨가하고, 그 후에는 실시예1과 동일하게 하여 소결체를 제조하였다.

얻어진 소결자석에 대하여, 그 B_r 및 H_{bj} 를 측정하였다. 그 측정결과를 도 2에 도시하였다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, $0.2 \leq y/x \leq 0.8$ 의 범위에서 H_{bj} 가, $0.2 \leq y/x \leq 1.0$ 의 범위에서 B_r 가 향상되고 있음을 알 수 있다.

상기 방법과 동일하게 하여, Ni- μ 가스체 자석분말, Mn- μ 가스체 자석분말 및 Zn- μ 가스체 자석분말 첨가에 대해서도 검토를 수행한 바, 동일한 y/x 의 범위에서 Ni- μ 가스체 자석분말 및 Mn- μ 가스체 자석분말 첨가는, Co- μ 가스체 분말과 동일한 결과가, Zn- μ 가스체 자석분말첨가에서는 B_r 의 향상이 확인되었다.

(실시예4)

$(1-x)SrO \cdot (x/2)La_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ 의 조성에 있어서, $x=0.2, 4.6 \leq n \leq 7.0$ 이 되도록 배합한 이외에, 실시예1과 동일하게 하여 가스체 자석분말을 제조하고, 그 실시예1의 샘플1과 동일하게 하여 샘플체를 제조하였다.

얻어진 소결자석에 대하여, 그 B_r 및 H_{cJ} 를 측정하였다. 그 측정결과를 도 3에 도시하고 있다. 도 3에 서 알 수 있는 바와 같이, $5.0 \leq n \leq 6.5$ 의 범위에서 B_r 및 H_{cJ} 가 향상되고 있음을 알 수 있다.

상기 범위와 동일하게 하여, $Ni-W$ 가스체 자석분말, $Mn-W$ 가스체 자석분말 및 $Zn-W$ 가스체 자석분말 첨가에 대해서도 검토한 바, 동일한 n 의 범위에서, $Ni-W$ 가스체 자석분말 및 $Mn-W$ 가스체 자석분말 첨가에서는 $Co-W$ 가스체 자석분말과 동일한 결과, $Zn-W$ 가스체 자석분말 첨가에서는 B_r 의 향상이 확인되었다.

(실시예5)

우선, 공기과립에 의한 평균입도가 $1.0\mu m$ 정도로 되기까지 미분쇄한 이외에, 실시예1의 샘플1과 동일하게 하여 페라이트 자석분말을 제조하였다. 그 후, 건조, 해체를 수행하고, $500^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ 에서 열처리를 수행하

면어진 분말의 B_r 및 H_{cJ} 를 시료진동식 자력계(VSM)에서 측정하였다. 그 결과를 도 4에 보이고 있다. 도 4에서, H_{cJ} 는 $1100^{\circ}C$ 이하의 열처리에서 증가하고, 그 온도 이상에서는 저하되는 것을 알 수 있다. 한편 자화는 약 $1000^{\circ}C$ 까지에서는 보자력과 같이 상승하지만, 그 온도 이상에서는 저하되는 것을 알 수 있다.

상기 페라이트 자석분말에서 모터를 형성한 본드자석을 제조하고, 이것을 종래의 제형의 본드자석에 대신 하여 도자기에 조립하고, 용액조전에서 적용시킨 바, 양호한 특성을 얻을 수 있었다. 또한 그 도자기를 녹점한 바, 종래의 제형의 본드자석을 이용한 도자기에 비하여 상승하고 있었다.

상기의 페라이트 자석분말을 자기기록매체에 사용한 경우 고효율에서 높은 S/N이 얻어졌다.

(실시예6)

CaO, SiO_2, Cr_2O_3 및 Al_2O_3 를 표 2에 도시한 바와 같이 첨가하고, 미분쇄를 수행한 이외에는 실시예1의 샘플1과 동일하게 하여 소결체를 제조하였다. 얻어진 소결자석의 B_r 및 H_{cJ} 의 측정결과를 표 2에 보인다.

[표 2]

CaO	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	B_r	H_{cJ}
(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(T)	(kA/m)
0.3	0.3	0	0	0.441	290
0.6	0.3	0	0	0.444	285
0.6	0.45	1.0	1.0	0.429	311
0.6	0.45	0	0	0.443	294
0.6	0.45	0.5	0.5	0.436	305

(실시예7)

Co 원료로서 $Co(OH)_2$ 분말을 이용한 이외에는 실시예4와 동일하게 하여 소결체를 제조하고, $Co(OH)_2$ 분말을 사용하는 편이 우수한 특성이 얻어지고 있다. 또 50에서 얻어진 소결자석에 대하여 그 B_r 및 H_{cJ} 를 측정하였다. 그 측정결과를 도 5에 도시하고 있다. 또 50에서 알 수 있는 바와 같이, $Co(OH)_2$ 분말을 사용하는 편이 우수한 특성이 얻어지고 있다. 그 외 다른 원소(Ni, Mn, Zn)에 대해서도 동일한 결과가 얻어졌다.

또한 이하의 각 샘플15-23를 제조하여, 얻어진 소결자석에 대하여 그 B_r 및 H_{cJ} 를 측정하였다. 그 측정결과를 표 3에 도시하였다. 각 샘플의 소결자석은 실시예1의 샘플1과 동일하게 하여 제조하였다.

샘플8: Sr 원료로서 $SrCO_3$ 의 일부에 $SrSO_4$ 를 0.5중량% 첨가하였다.

샘플9: Sr 원료로서 $SrCO_3$ 의 일부에 $SrSO_4$ 를 1.0중량% 첨가하였다.

샘플10: Sr 원료로서 $SrCO_3$ 의 일부에 $SrSO_4$ 를 2.0중량% 첨가하였다.

샘플11: Mg 페라이트 가스체 자석분말을 제조하기 위한 각종 원료분말을 배합할 때, H_2BO_3 를 0.2중량% 첨가하였다.

샘플12: Mg 페라이트 가스체 자석분말을 제조하기 위한 각종 원료분말을 배합할 때, H_2BO_3 를 0.5중량% 첨가하였다.

샘플13: Mg 페라이트 가스체 자석분말을 제조하기 위한 각종 원료분말을 배합할 때, H_2BO_3 를 1.0중량% 첨가하였다.

샘플14: Co 원료로서 Co 분말 대신에 $Co(OH)_2$ 분말을 이용하고, 더욱이 Sr 원료로서 $SrCO_3$ 의 일부에 $SrSO_4$ 를

1.0중량% 첨가하였다.

샘플15: Co원료로서 CoO분말 대신에 Co(OH)₂분말을 이용하고, 더욱이 M형 페라이트 가소체 자석분말을 제조하기 위하여 각종 원료분말을 배합할 때, H₂BO₃를 0.5중량% 첨가하였다.

샘플16: Co원료로서 CoO분말 대신에 Co(OH)₂분말을 이용하고, 더욱이 M형 페라이트 가소체 자석분말을 제조하기 위하여 각종 원료분말을 배합할 때, H₂BO₃를 0.5중량% 첨가하고, Sr원료로서 SrCO₃의 일부에 SrSO₄를 1.0중량% 첨가하였다.

[표 3]

샘플	J_s (T)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)
8	0.454	0.439	303
9	0.453	0.438	306
10	0.440	0.432	308
11	0.454	0.439	300
12	0.455	0.441	297
13	0.450	0.437	294
14	0.454	0.439	305
15	0.454	0.439	303
16	0.455	0.439	304

산업상이용가능성

본 발명에 의하면, La를 필수로 하는 원소로 Sr 등의 일부를 치환한 육방정의 M형 마그네트 플럼바이트 구조 페라이트에 대하여, H형 마그네트 플럼바이트 구조 페라이트를 첨가하는 것에 의하여, 낮은 코스트를 달성하면서도, 페라이트 자석의 자기특성을 향상시키는 것이 가능함을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

육방정의 M형 마그네트 플럼바이트 구조를 가지는 페라이트를 주성으로 하는 산화를 자성재료로서,

Sr, Ba, Pb, 및 Ca로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로 구성되는 A,

V를 포함하는 히토류원소 및 Bi로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로, 반드시 La를 포함하는 원소인 R, 그리고

Fe를 구비하고,

A, R, 및 Fe의 각각의 조성비율은

식(1) $(1-x)A_0 \cdot (x/2)R_0 \cdot nFe_0$

로 표현되는 식(1)에 있어서,

$0.05 \leq x \leq 0.3$

$5.0 \leq n \leq 6.5$

인 산화를 자성재료에,

육방정의 H형 마그네트 플럼바이트형 구조를 가지는 페라이트를 주성으로 하는 산화를 자성재료로서, M을 Co, Ni, Mn 및 Zn으로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소로 한 때,

식(2) $A_0 \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3 (AM_6Fe_{16}O_{27})$

로 표현되는 산화를 자성재료를 0.6중량% 이상 20.8중량% 이하 첨가한 산화를 자성재료.

청구항 2

제1항에 기재된 산화를 자성재료를 포함하는 페라이트 자석분말.

청구항 3

SrCO₃, BaCO₃, PbO 및 CaCO₃로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종류의 원료분말과, V를 포함하는 히토류원소 및 Bi로 되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물로 반드시 La₂O₃를 포함하는 산화물의 원료분말과, Fe₂O₃의 원료분말을 혼합하는 것에 의하여 제조되는 원료혼합분말을 준비하는 공정과,

제3항 내지 제9항 중 어느 하나에 기재된 페라이트 가소체의 제조방법에 의하여 형성된 가소체를 분쇄하고, 공기투과법으로 측정한 평균입도를 $0.2\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하의 범위내로 하는 자석분말의 제조방법.

청구항 11

제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 페라이트 가소체의 제조방법에 의하여 형성되는 가소체에, CaO , SiO_2 , Cr_2O_3 및 Al_2O_3 (CaO : 0.3중량% 이상 1.5중량% 이하, SiO_2 : 0.2중량% 이상 1.0중량% 이하, Cr_2O_3 : 0중량% 이상 5.0중량% 이하, Al_2O_3 : 0중량% 이상 5.0중량% 이하)를 첨가한 가소체 혼합분말을 준비하는 공정과,

상기 가소체 혼합분말을 분쇄하고, 공기투과법으로 측정한 평균입도를 $0.2\mu\text{m}$ 이상 $2.0\mu\text{m}$ 이하의 범위 내의 페라이트 분쇄분말을 형성하는 공정을 포함하는 자석분말의 제조방법.

청구항 12

제2항에 기재된 페라이트 자석분말을 포함하는 자기기록매체.

청구항 13

제10항 또는 제11항에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조되는 자석분말을 포함하는 자기기록매체.

청구항 14

제2항에 기재된 페라이트 자석분말을 포함하는 본드자석.

청구항 15

제10항 또는 제11항에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조되는 자석분말에서 제조되는 본드자석.

청구항 16

제2항에 기재된 페라이트 자석분말을 포함하는 소결자석.

청구항 17

제10항 또는 제11항에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조되는 자석분말에서 제조되는 소결자석.

청구항 18

제10항 또는 제11항에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조된 자석분말에 대하여 열처리를 수행하는 공정과,

상기 열처리가 시행된 자석분말에서 본드자석을 제조하는 공정을 포함하는 자석의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 열처리는 700°C 이상 1100°C 이하의 온도에서 실행되는 자석의 제조방법

청구항 20

제2항에 기재된 페라이트 자석분말에서 형성되는 소결자석으로 CaO , SiO_2 , Cr_2O_3 및 Al_2O_3 를 포함하고, 각각의 첨가량이,

CaO : 0.3중량% 이상 1.5중량% 이하,

SiO_2 : 0.2중량% 이상 1.0중량% 이하,

Cr_2O_3 : 0중량% 이상 5.0중량% 이하,

Al_2O_3 : 0중량% 이상 5.0중량% 이하인 소결자석.

청구항 21

제10항 또는 제11항에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조되는 자석분말을 준비하는 공정과,

상기 자석분말을, 농축, 혼련, 자장중 성형 또는 무자장중 성형, 소결하는 공정을 포함하는 소결자석의 제조방법.

청구항 22

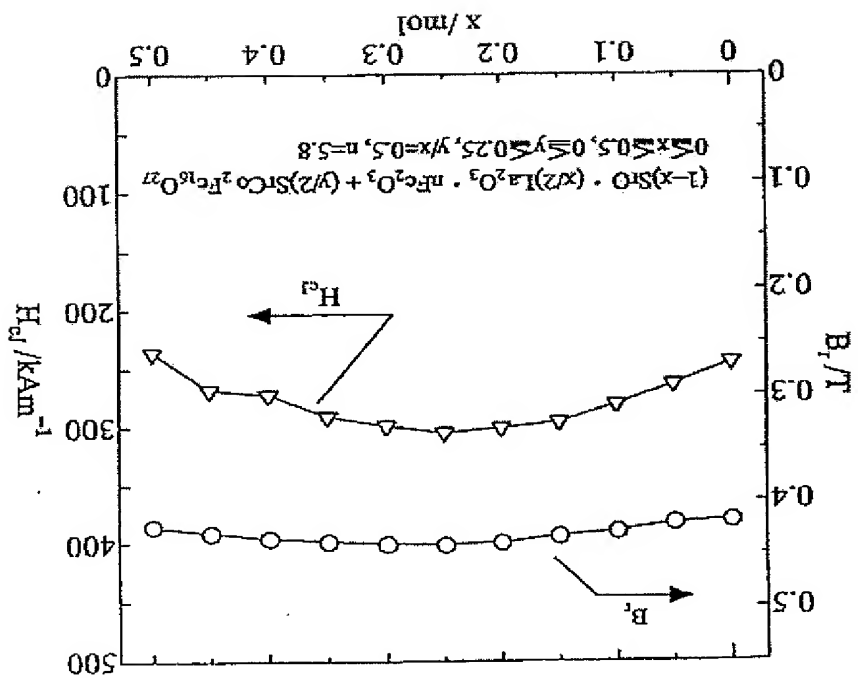
제10항 또는 제11항에 기재된 자석분말의 제조방법에 의하여 제조되는 자석분말을 준비하는 공정과,

상기 자석분말을, 농축, 혼련, 건조, 해쇄, 자장중성형 또는 무자장중성형, 소결하는 공정을 포함하는 소결자석의 제조방법.

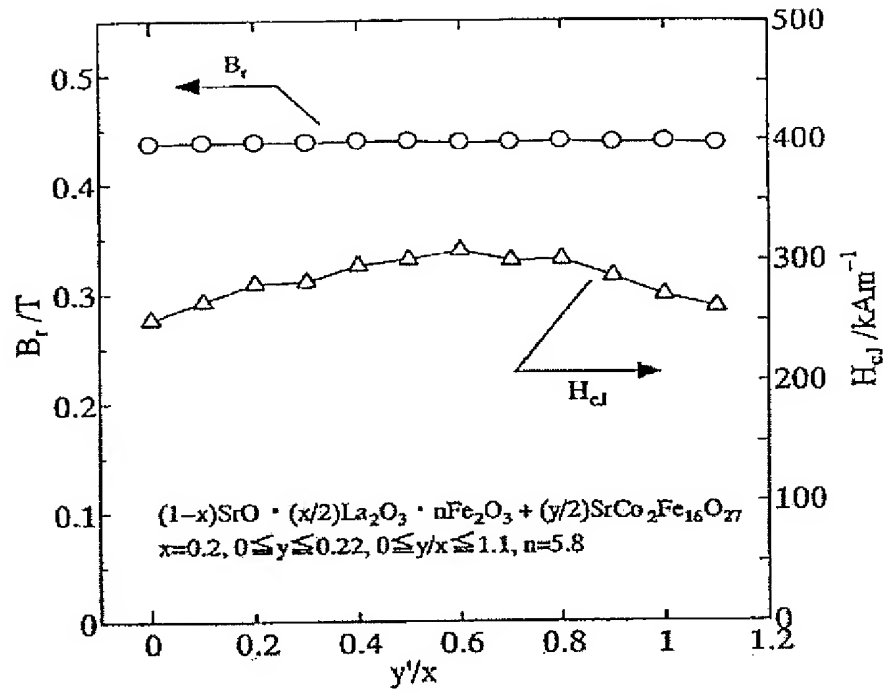
청구항 23

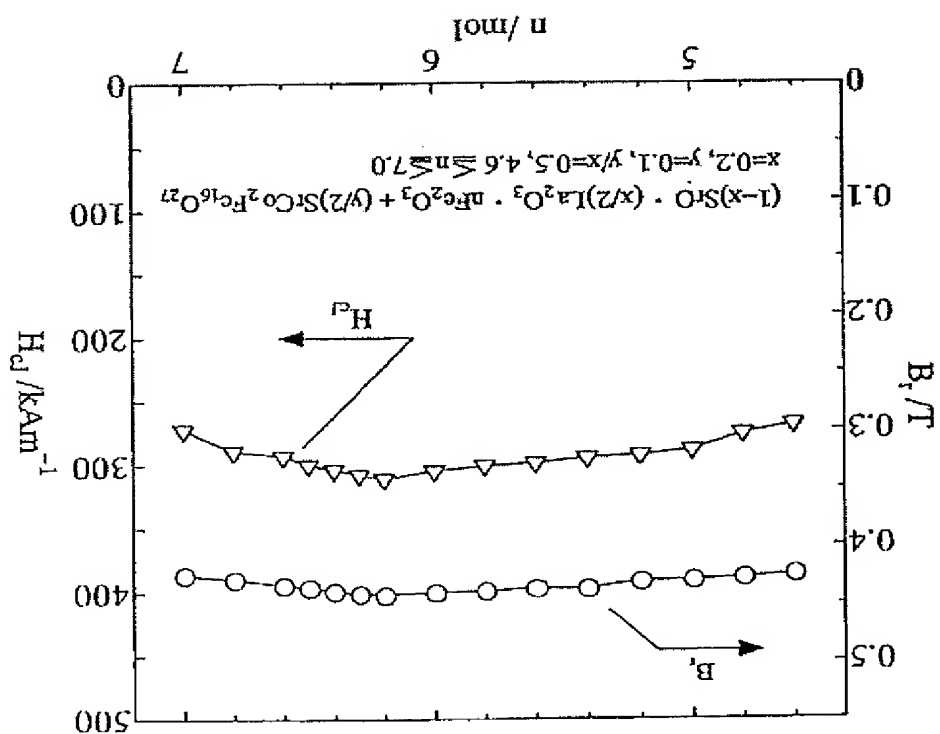
제21항 또는 제22항에 있어서, 분쇄시 또는 혼련시 분산제를 교형분 비율로 0.2중량% 이상 2.0중량% 이하 첨가하는 소결자석의 제조방법.

참고문헌 24
제 14항 내지 제 17항 중 어느 한 항 또는 제 20항에 기재된 자석을 구비하는 회전기.
참고문헌 25
제 14항에 기재된 산화물 자성체료를 포함하는 박막자성층을 구비하는 자기기록매체.



5412





5184

